

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-273934

(43)Date of publication of application : 30.09.1994

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
G03F 7/004
G03F 7/029
G03F 7/033
H01L 21/027

(21)Application number : 05-115307

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 19.04.1993

(72)Inventor : TAKEDA YOSHIFUMI
ISHIHARA TOSHINOBU
MARUYAMA KAZUMASA
ITO KENICHI

(30)Priority

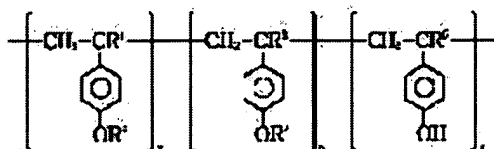
Priority number : 05 23770 Priority date : 19.01.1993 Priority country : JP

(54) RESIST MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance sensitivity, resolution, process aptitude, and practicability by dissolving a specified base resin, an onium salt, and a dissolution inhibitor having an acid-instable group in an organic solvent.

CONSTITUTION: This resist material comprises the base resin represented by formula I, the onium salt as an acid-generator, and further, when the dissolution inhibitor containing the acid-instable group is added, an amount of the inhibitor to be decomposed by the acid can be reduced, thus permitting change of film thickness and bubbling to be reduced, and fine precise fabrication to be favored, and the obtained resist material to be adapted to production of ultrafine LSI. In formula I, each of R1, R3, and R5 is H or methyl; R2 is t-butyl; R4 is an acid-



hydrolyzable group, such as methoxymethyl, tetrahydropyranyl, trialkylsilyl, i-propoxymethyl, tetrahydrofuranyl, or t-butoxycarbonyl; and $m+n+k=1$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.04.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2953251

[Date of registration] 16.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to a chemistry amplification type resist material suitable as a detailed pattern formation material for VLSI manufacture especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, along with development of LSI technology, the number of bits of the memory accumulated into IC chip has rushed into the order of a megabit, and the submicron rule is demanded of detailed-ization of a circuit pattern to it in connection with this.

[0003] For this reason, to detailed patterning, the wavelength of the light source for lithography is moving from an ultraviolet region to a far-ultraviolet field at a short wavelength side so that it may be more advantageous. Moreover, the dry etching according [the etching process in an LSI manufacturing process] to RF plasma is in use.

[0004] It is in such lithography technology and the photosensitivity over the wavelength to be used, permeability, dry etching-proof nature, etc. are required of the resist material to be used.

[0005] As photolithography and a resist especially used for g line or the lithography for i lines, aromatic system resins, such as for example, a novolak system resin, are suitably used under these conditions from points, such as light-transmission nature to the wavelength of the light to be used, and plasma etching-proof nature.

[0006] However, light source intensity of far-ultraviolet light, such as the bright line of mercury, and KrF, excimer laser light of ArF, which is in short wavelength rather than g line or i line, Since it was more nearly extraordinarily [than the intensity of the light source of g line or i line] feeble, when such far-ultraviolet light was used for photolithography, sufficient exposure sensitivity is not obtained to the resist material of the conventional type used as a resist of g line or i line, and there is a trouble of the degree of light transmission to far-ultraviolet light falling, and, for this reason, resist material new type was desired.

[0007] Then, the chemistry amplification type resist is examined as what is conventionally replaced with the resist material of a type, for example, it is at JP,59-45439,A. The resist constituent containing the p-tert-butoxycarbonyloxy-alpha methyl styrene which is one of the polymers which has the unstable basis which exists repetitively, and which branched to an acid, and the photopolymerization initiator which will produce an acid if exposed to synchrotron orbital radiation, for example, a diaryl-iodonium salt, has been proposed, if this resist material is exposed to far-ultraviolet light, a diaryl-iodonium salt will decompose, it will produce an acid, and the basis in which the p-tert-butoxycarbonyl machine of a p-tert-butoxycarbonyloxy-alpha methyl styrene cleaves from this acid,

[0008] Therefore, the field or unexposed field which carried out in this way and was exposed can be dissolved by the base or the nonpolar solvent, and a desired pattern can be obtained.

[0009] Moreover, in JP,62-115440,A, after dissolving a Polly 4-tert-butoxy-alpha methyl styrene in a jig lime with JI (tert-buthylphenyl) iodonium trifluoromethane sulfonate, for example, it has proposed exposing with far-ultraviolet light, and this can obtain good resolution by the same reaction mechanism

as above-mentioned JP,59-45439,A.

[0010] On the other hand, the resist material which becomes JP,62-115440,A from Polly 4-tert-butoxy styrene and an acid generator is proposed, and it is similar to this proposal. The proposal of the binary system resist material which becomes JP,3-223858,A from the resin which has a tert-butoxy machine in a molecule, and an acid generator, and the resist material of the binary system which becomes JP,4-211258,A from a methyl group, an isopropyl machine, a tert-butyl, a tetrahydropyranyl group, trimethylsilyl machine content polyhydroxy styrene, and an acid generator are proposed.

[0011] However, although each polymer which is the principal component of these well-known resist material is obtained the usual radical polymerization or by carrying out cationic polymerization in the monomer, in this case, the consideration about the molecular weight distribution of polymer is not made especially, but it has uneven molecular weight distribution with the large and polymer obtained.

Furthermore, although the resin which replaced some hydroxyl groups of hydroxystyrene with the tert-butoxycarbonyloxy machine (a t-Boc basis is called hereafter) as chemistry amplification type base polymer by which the conventional proposal is made was proposed according to examination of this invention persons, this resin had the trouble that thermal stability will be very bad and a t-Boc basis will **** easily.

[0012] Moreover, according to examination of this invention persons, by the binary system positive resist which consists of a resin which protected OH basis of hydroxystyrene which was mentioned above by the protective group, and an acid generator, in order to make it dissolve in a developer, it is necessary to decompose many protective groups. Possibility of causing thickness change, the stress in a film or generating of a foam, etc. in that case is high.

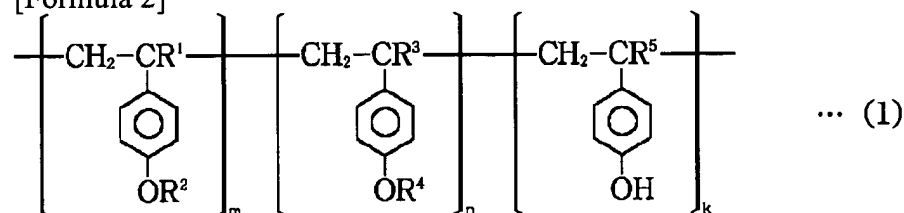
[0013] Thus, the chemistry multiplier system positive resist by which the conventional proposal is made includes many troubles, and it is in the difficult present condition to still present practical use.

[0014]

[Means for Solving the Problem and its Function] This invention persons use as a base resin the resin shown by the following rational formula (1), as a result of excelling in high sensitivity, high resolution, and process adaptability, taking lessons from a high chemistry amplification type resist material of practicality and inquiring wholeheartedly. Since a small amount is sufficient as the amount of the lysis inhibition agent which an acid should decompose when the lysis inhibition agent which contains an acid unstable machine further is added, while using and blending the onium salt with this as an acid generator, compared with the former, can lessen thickness change and gassing more, the knowledge of it being advantageous to precise micro processing, and being very effective as a resist material for VLSIs is carried out, and it comes to make this invention.

[0015]

[Formula 2]



(However, R1, R3, and R5 show the acidolysis nature machine with which a tert-butyl and R4 are chosen from a methoxymethyl machine, a tetrahydropyranyl group, a trialkylsilyl group, an isopropoxy methyl group, a tetrahydrofuranyl machine, and a tert-butoxycarbonyl machine in a hydrogen atom or a methyl group, and R2 is m+n+k=1.)

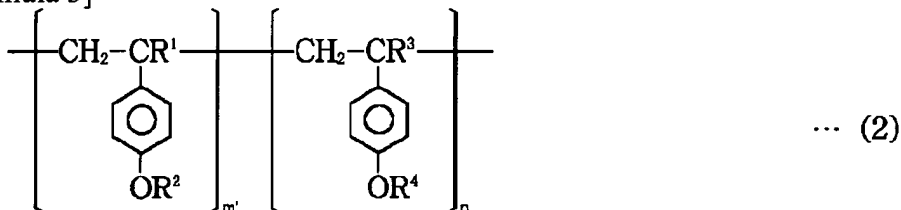
[0016] Hereafter, it is the chemistry amplification type thing which comes to dissolve per this invention and also 3 of the lysis inhibition agent (C) which the resist material of this invention uses the polymer of the above-mentioned formula (1) as a base resin (A), and contains an onium salt (B) and an acid unstable machine further if it explains in detail components in an organic solvent.

[0017] Here, the polymer of the above-mentioned formula (1) is for example, p-tert-butoxy styrene or a

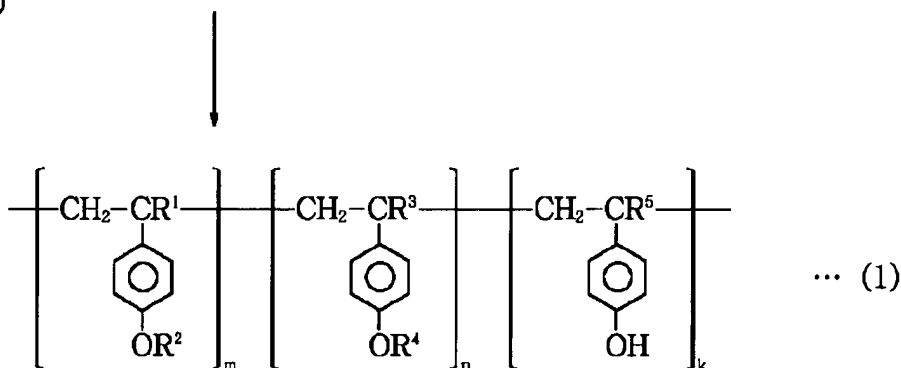
p-tert-butoxy- α methyl styrene. Block copolymerization or after carrying out random copolymerization and obtaining the copolymer of the following rational formula (2), one sort or two sorts or more of monomers, such as p-methoxy methoxy styrene, p-tetrahydropyranyloxy styrene, and p-trimethylsiloxy styrene, can be obtained when only a tert-butoxy machine cuts the polymer of this formula (2) partially and alternatively from an acid.

[0018]

[Formula 3]



(但し、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 は上記と同様の意味を示し、 $m' + n = 1$ である。)



(但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は上記と同様の意味を示し、 $m + n + k = 1$ である。)

[0019] In addition, as a polymerization method in the case of obtaining the copolymer of the above-mentioned formula (2), methods, such as a radical polymerization, cationic polymerization, and anionic polymerization, can be adopted.

[0020] Moreover, after obtaining the copolymer of a formula (2) by such polymerization method, if needed, the reaction mixture in polymer can be settled using a methanol, and it can wash, and can refine and isolate by drying. Usually, since this impurity may have a bad influence on a wafer manufacturing process when the resist material which the unreacted object and side reaction object etc. contains as an impurity in the copolymer after a reaction, and contains this impurity is used as a resist at the time of manufacturing a VLSI etc., as for refining processing, fully giving is desirable.

[0021] Furthermore, although it is necessary to control molecular weight distribution since the molecular weight distribution of the polymer of the above-mentioned rational formula (1) influence a resist property greatly, it is desirable to adjust molecular weight distribution to the range of 1.0-1.4 as this method by the method of judgment removing a low-molecular-weight object from the copolymer of a formula (2), for example.

[0022] Next, it is that acids, such as a hydrochloric acid, a hydrobromic acid, a Para toluenesulfonic acid pyridinium salt, and a trifluoroacetic acid, are dropped after dissolving the cutting reaction of this tert-butoxy machine in solvents or these mixed solvents, such as a dioxane, an acetone, an acetonitrile, and benzene, when obtaining the polymer which cuts only the ether linkage of R^2 partially and alternatively from the acid which had the copolymer of a formula (2) adjusted, and is shown by the rational formula (1). It can carry out easily. Although the degree of desorption changes also with acids to be used, in the case of a hydrochloric acid, it can adjust by choosing suitably in the 0.1 to 2.0 times as many range as

this to the number of mols of a tert-butoxy machine, for example. As for the remains rate of a tert-butoxy machine, i.e., m value, it is desirable from the point of resolution, a remaining rate of membrane, and a pattern configuration the range of 0.05-0.5 and to adjust to the range of 0.1-0.3 preferably.

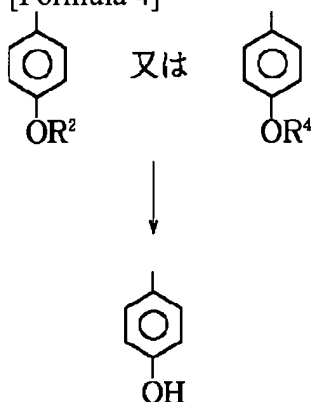
[0023] In addition, as for 0.05 to 0.25 especially 0.1 to 0.2, and k, it is [n] desirable in this case 0.5 to 0.95 and that it is especially 0.7-0.85.

[0024] Although the resist material of this invention makes the polymer of the above-mentioned formula (1) a principal component, it comes to dissolve the acid generator which generates an acid by irradiation of light in this resist material, and the lysis inhibition agent which has an acid unstable machine in the organic solvent.

[0025] Although an onium salt cation **** initiator is mentioned as an example of an acid generator, when the strong acid which is made to generate strong acid by optical irradiation, and the onium salt in a resist film disassembled and generated in the wafer stepper etc. cleaves the tert-butyl and adding-water resolvability machine of polymer of this invention and makes this a hydroxyl group, let this acid generator be the polymer of alkali fusibility. [of a formula (1)]

[0026]

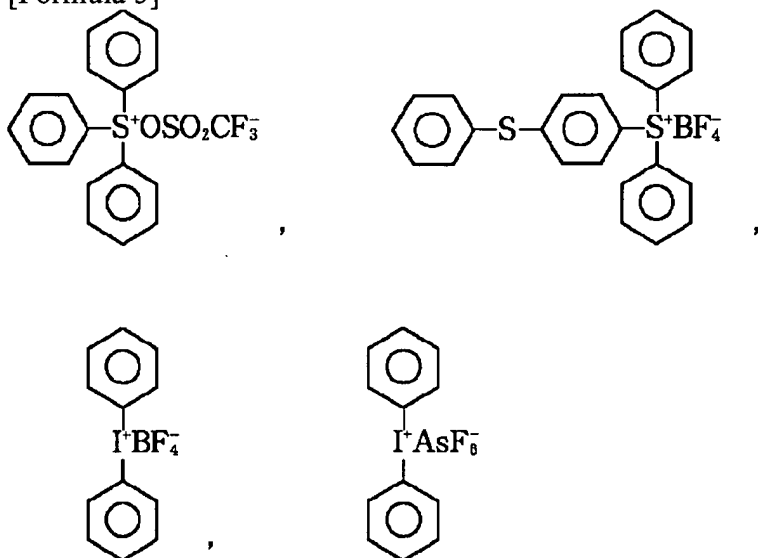
[Formula 4]



[0027] In addition, although the onium salt cation **** initiator which could mention the following as an example of an onium salt cation **** initiator, and was further indicated by JP,59-45439,A, 62-115440, JP,1-300250,A, U.S. Pat. No. 4537854, etc. can also be used, the onium salt used for this invention should just be matter which is not restricted to these and generates an acid by optical irradiation.

[0028]

[Formula 5]



[0029] The thing of the whole resist material for which especially the loadings of the above-mentioned onium salt are made into 0.5 - 5% 0.1 to 15% (it is below the same% of the weight) is desirable. Sensitivity is a low although less than 0.5% shows the resist property of a positive type. Although resist sensitivity shows the high-sensitivity-ized inclination, and the property of a positive type is shown even if [than 15%] more when the content of an acid generator increases, that the further high sensitivity-ization by the increase in a content is not expectable, an expensive thing, when the increase in the low-molecular component in a resist reduces the mechanical strength of a resist film, considering as 15% or less is suitable for a content.

[0030] Moreover, although this resist comes to mix the lysis inhibition agent containing an acid unstable machine, as such a lysis inhibition agent, the compound which replaced a tert-butoxy machine and one or more tert-butoxycarbonyloxy machines (t-Boc basis) is preferably used, for example in OH basis of bisphenol A.

[0031] 5 - 40% of the whole resist material of the loadings of the above-mentioned lysis inhibition agent is good. At less than 5%, if the lysis inhibition effect is small and there are than 40%, the case where the mechanical strength of a resist, and thermal resistance and a definition fall will arise. [more]

[0032] Although resist material is usually dissolved by the organic solvent of the amount of several times of the total amount of above-mentioned component (A) - (C) and it is used as a resist, that in which the resist component which makes the polymer of the formula (1) of this invention a principal component as this organic solvent can fully be dissolved, and a resist film spreads uniformly is chosen. Specifically, butyl acetate, a xylene, an acetone, a cellosolve acetate, an ethylene glycol monomethyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, diethylene-glycol dibutyl ether, a diethylene-glycol wood ether, an ethyl lactate, a methyl lactate, a lactic-acid propyl, a butyl lactate, etc. are mentioned. Even if these organic solvents use one sort independently as it is, they may combine two or more sorts.

[0033] Although the operation of the above-mentioned resist material, the optical irradiation method, etc. can adopt well-known lithography technology and can perform it, especially its resist material of this invention is the optimal to detailed patterning by 254-193nm far-ultraviolet light.

[0034] According to this invention, while obtaining polymer with narrow molecular weight distribution, the heat-resistant outstanding resin is made by obtaining the polymer which is partially desorbed from a tert-butoxy machine after that, and is shown by the rational formula (1). Thus, since sufficient exposure sensitivity is obtained also to ultraviolet radiation or far-ultraviolet light, and optical intensity does not fall by making the designed resin into a principal component and the slowness and fastness of the fall of the degree of vacuum in the vacuum process in a wafer manufacturing process, induction of contamination of process atmosphere, and the dissolution rate of polymer etc. moreover are not produced, the instability of patterning is canceled. For this reason, the resist material of this invention is suitable as resist material used for manufacture of a VLSI etc.

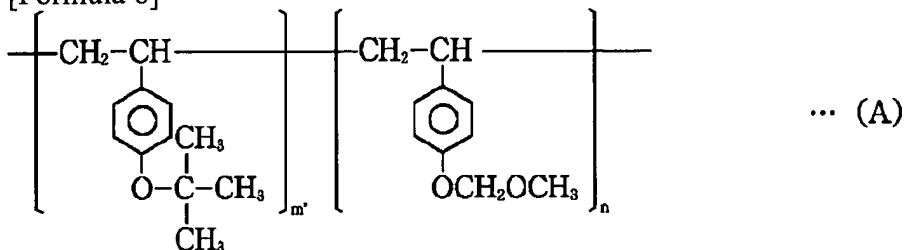
[0035]

[Example] Although an example and the example of comparison are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted to the following example.

[0036] [Synthetic example 1] After teaching 2 and 2'-azobis isobutyl 2.4g nitril, p-tert-butoxy 47.8g styrene, and p-methoxy methoxy styrene 11.2g and benzene 120ml to a 500ml flask, the nitrogen purge of the flask was carried out and the polymerization of this mixed liquor was carried out at 90 degrees C for 6 hours. It dried, after the methanol washed the obtained polymer. When this polymer was analyzed by GPC, weight average molecular weight (Mw) of yield was 72% in 16500 and molecular weight distribution (Mw/Mn) 1.87. This polymer was further dissolved in the solvent of benzene / methanol system, and judgment processing was performed. Thus, the polymer which carried out judgment processing was dried again, and the polymer A of the following rational formula of weight average molecular weight 14500 and molecular weight distribution 1.30 was obtained. When this polymer was analyzed in 1 H-NMR, the peak of the tert-butyl origin, the peak of the origin of -O-CH₂-O in 4.8 ppm, and each peak of the origin of -O-CH₂ in 3.1 ppm were observed by 1.5 ppm (m':n=0.8:0.2).

[0037]

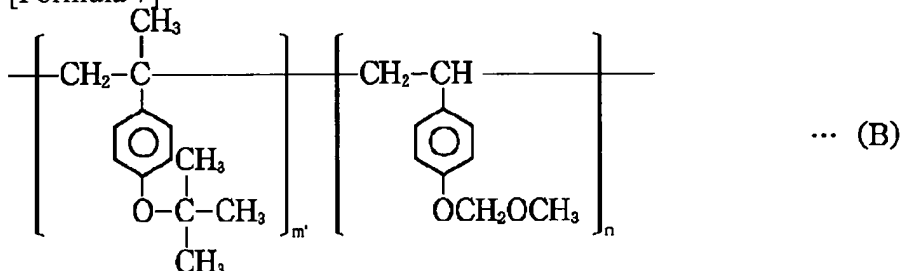
[Formula 6]



[0038] [Synthetic example 2] After carrying out the radical polymerization of a p-tert-butoxy-alpha methyl styrene and the p-methoxy methoxy styrene by the same method as the synthetic example 1, judgment processing was carried out and the polymer B of the following rational formula of the weight molecular weight 17500 and molecular weight distribution 1.25 was obtained ($m':n=0.9:0.1$).

[0039]

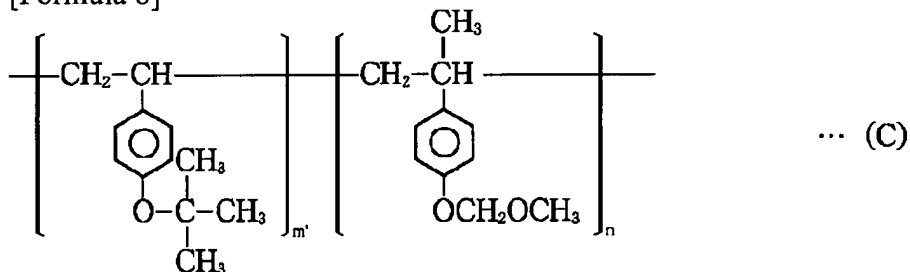
[Formula 7]



[0040] [Synthetic example 3] It distilled by using refining agents, such as CaH₂ and benzophenone sodium, in order to remove impurities, such as moisture of p-tert-butoxy styrene and a p-methoxy methoxy-alpha-methyl-styrene monomer. Subsequently, after teaching tetrahydrofuran 550ml as a solvent and teaching 3.3xten - four mols of n-butyl lithiums to a 1l. flask as a polymerization initiator, it cooled at -78 degrees C. Subsequently, red was presented when the polymerization of two kinds of mixed monomers refined by the method like the above was added and carried out to this solution for 1 hour. Subsequently, the methanol was added and the polymerization was suspended. After pouring out reaction mixture into the methanol and settling the obtained polymer, it dissociated and dried and the 48g white polymer C was obtained. When the obtained polymer was analyzed by GPC, it was the polymer of ***** of weight average molecular weight 15000 and molecular weight distribution 1.03. Moreover, the peak of the tert-butyl origin and each peak of the origin [at the peak of the -O-CH₂-O- origin and 3.1 ppm] of -O-CH₃ in 4.8 ppm were observed from 1 H-NMR analysis at 1.5 ppm ($m':n=0.7:0.3$).

[0041]

[Formula 8]

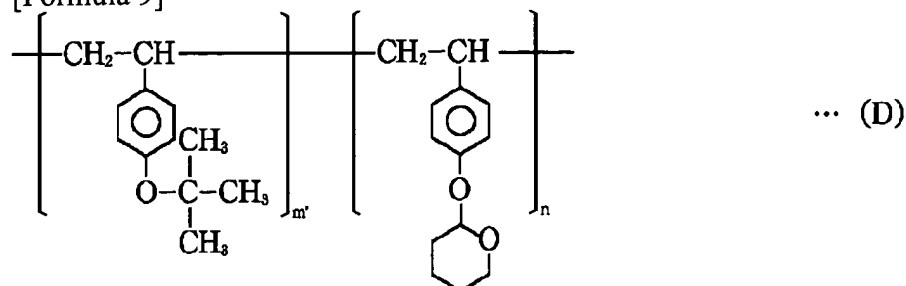


[0042] [Synthetic example 4] After using THF for the reaction solvent by the same method as the synthetic example 3 and carrying out living polymerization of p-tert-butoxy styrene and the tetrahydropyranloxy styrene (grade mol mixture) at -70 degrees C, it washed, precipitated and dried

with the methanol and the 50g white polymer D was obtained. This thing was the polymer of ***** of weight average molecular weight 13500 and molecular weight distribution 1.05 in GPC (polystyrene conversion) ($m':n=0.8:0.2$).

[0043]

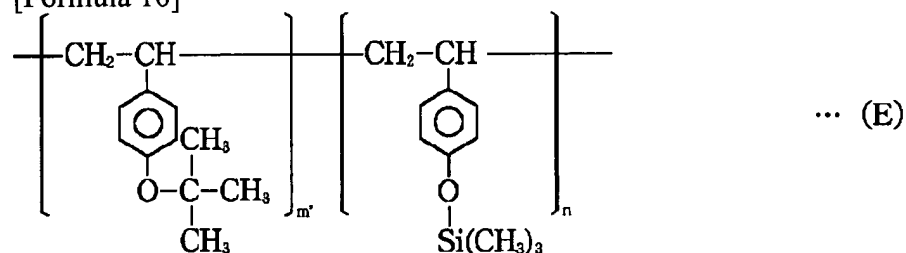
[Formula 9]



[0044] [Synthetic example 5] The radical polymerization of p-tert-butoxy styrene and the trimethylsiloxy styrene (grade mol mixture) was carried out by the same method as the synthetic example 1, and the polymer E of weight average molecular weight 14200 and degree of dispersion 1.06 was obtained ($m':n=0.8:0.2$).

[0045]

[Formula 10]



[0046] Next, after teaching polymer A-E40g obtained in the synthetic examples 1-5 to a 500ml flask, respectively, it dissolved in acetone 200ml. The flask was cooled after performing a partial elimination reaction in this flask using the acid of the amount shown in the following table 1. After rinsing the obtained polymer and drying, the amount of survival of t-butyl, a methoxymethyl machine, a tetrahydropyranyl group, and a trimethylsilyl machine was analyzed in $^1\text{H-NMR}$. The result is shown in Table 1.

[0047]

[Table 1]

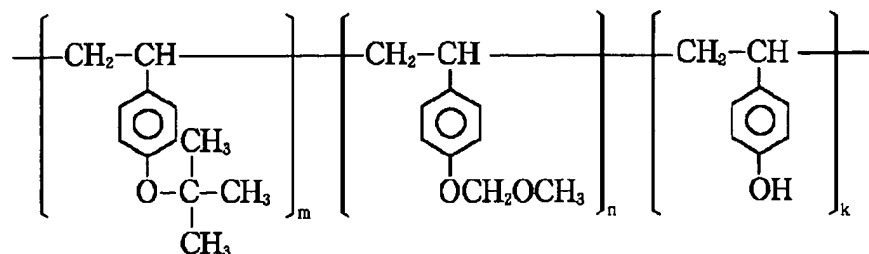
| No. | 使用ポリマー | 酸の種類 | 使用量 (対-OR ² のmol) | tert-ブチル基の量 (mol%) | メチルヒドロキシ トリメチルシリ メチルトリメ シロキシメ テトラメ シロキシメ トリメ シリメ ル (mol) | 樹脂 |
|-----|--------|----------------------|------------------------------------|-----------------------|---|----|
| 1 | A | ドライ塩酸 | 0.4倍 | 0.05 | 0.2 | F |
| 2 | | " | 0.2 | 0.20 | 0.2 | |
| 3 | B | " | 0.2 | 0.25 | 0.1 | |
| 4 | | CF ₃ COOH | 0.4 | 0.07 | 0.1 | G |
| 5 | | " | 0.25 | 0.15 | 0.1 | |
| 6 | C | ドライ塩酸 | 0.3 | 0.10 | 0.3 | H |
| 7 | | " | 0.15 | 0.25 | 0.3 | |
| 8 | D | " | 0.40 | 0.05 | 0.2 | I |
| 9 | | " | 0.30 | 0.10 | 0.2 | |
| 10 | E | " | 0.40 | 0.05 | 0.2 | J |
| 11 | | " | 0.30 | 0.08 | 0.2 | |

In addition, obtained resin F-J is expressed with the following rational formula.

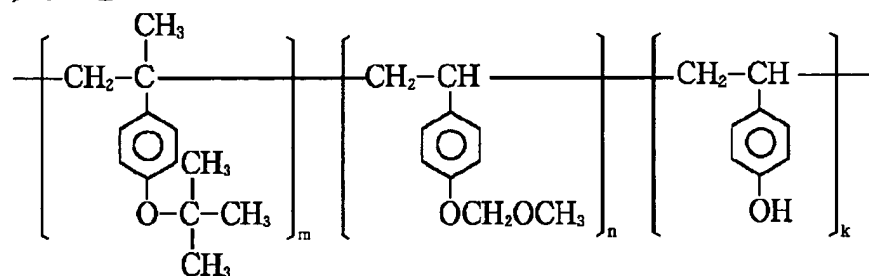
[0048]

[Formula 11]

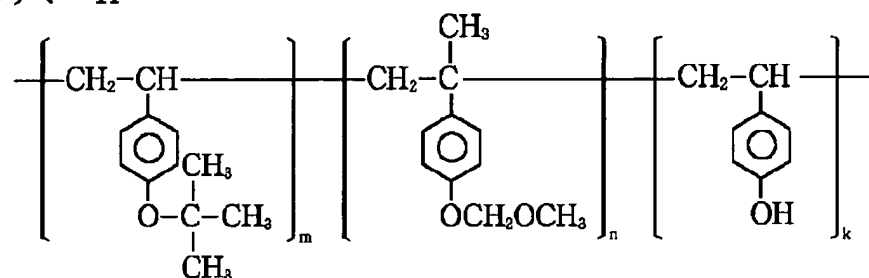
ポリマーF



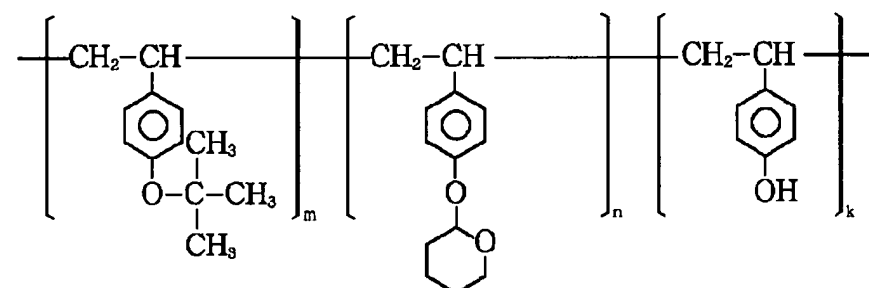
ポリマーG



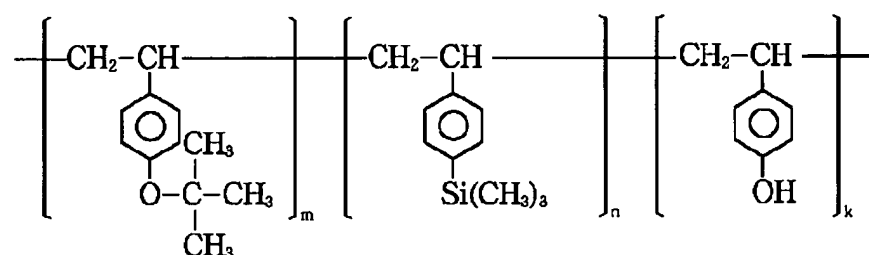
ポリマーH



ポリマーI



ポリマーJ



[0049] In addition, in a formula (1), the polymer whose R4 is an isopropoxy methyl group, a tetrahydrofuranyl machine, and a tert-butoxycarbonyl machine is obtained by making p-tert-butoxy

styrene or a p-tert-butoxy-alpha methyl styrene and p-isopropoxy methoxy styrene, p-tetrahydrofuranyl oxy-styrene, or p-tert-butoxycarbonyloxy styrene react like the above.

[0050] [Example 1] As polymer F(copolymer of Poly p-tert-butoxy styrene, poly p-methoxy methoxy styrene, and polyhydroxy styrene)9.6g obtained in the above-mentioned example, and an acid generator It is the following formula (i) (after dissolving 2 and 2-screw [p-(t-butoxycarbonyloxy) phenyl] propane 1.92g in diethylene-glycol wood-ether 66g, this solution was filtered with the 0.2-micrometer filter, and the resist solution was prepared.) as 0.48g and a lysis inhibition agent.

[0051]

[Formula 12]



[0052] The spin application of this resist solution was carried out by 2000rpm on the silicon substrate, and it prebaked for 2 minutes at 100 degrees C on the hot plate. Thickness was 0.9 micrometers. After drawing by the electron ray of acceleration voltage 30kv, PEB (post exposition JUABEKU) was performed for 90 seconds at 85 degrees C. In 2.4% of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution, development was performed for 1 minute and the rinse was carried out for 30 seconds with water. The property of a positive type was shown and D0 sensitivity (electronic sensitivity) was 5microC/cm2.

[0053] Moreover, D0 sensitivity when it changes to an electron ray and the KrF excimer laser light (wavelength of 248nm) which is far ultraviolet rays estimates was 15 mJ/cm2.

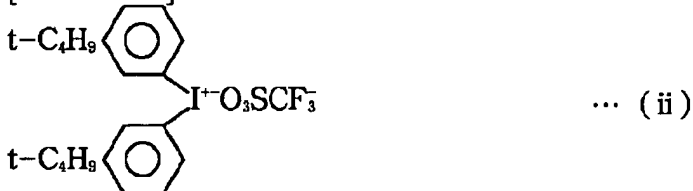
[0054] In KrF excimer laser exposure, the 0.26-micrometer line & space pattern resolved the 0.25-micrometer line & space at the electron beam lithography again.

[0055] [Example 2] The same method as an example 1 prepared and estimated the resist solution except having used Polymer G. Consequently, electron ray sensitivity was 7.4microC/cm2, KrF sensitivity was 26 mJ/cm2, it was able to check having the definition of the same grade as an example 1, and the pattern with a perpendicular side attachment wall was able to be formed in KrF exposure.

[0056] [Example 3] The resist was prepared like the example 1 except having used the onium salt shown in Polymer H and an acid generator by the following formula (ii). PEB was performed for 90 seconds at 90 degrees C.

[0057]

[Formula 13]



Consequently, it checked that the property of a positive type was shown and the sensitivity of an electron ray was 6.5microC/cm2. To the development conditions of an example 1, this resist of ***** was also as good as about 2%, and resolved the 0.22-micrometer line & space. On the other hand, as a result of KrF excimer laser exposure also estimating, the 0.27-micrometer line & space was resolved.

[0058] [Example 4] After preparing the resist using the same acid generator as an example 3, and the lysis inhibition agent except having used Polymer I and applying to a wafer, it exposed by the excimer stepper (40 mJ/cm2), and PEB was performed for 90 seconds at 90 degrees C, and was developed by TMAH 2.38%. The pattern with the perpendicular side attachment wall of a 0.26-micrometer line &

space was resolved.

[0059] [Example 5] The resist was similarly prepared and evaluated except having used t-butyl iodonium triflate for Polymer J and the acid generator. The almost same detailed pattern as an example 4 was able to be formed.

[0060] [Example 6] In the formula (1), when the polymer whose R4 is an isopropoxy methyl group, a tetrahydrofuran machine, and a tert-butoxycarbonyl machine was used, the same resolving was obtained.

[0061] [Example of comparison] The solution which dissolved 0.40g 2 and 2-azobis isobutyl nitril in the 20g p-tert-butoxy styrene monomer which used 20ml toluene as the solvent was reacted at 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 hours. The generated polymerization object was dried after washing with the methanol, and Polly tert-butoxy styrene 14g was obtained. This thing was weight average molecular weight (Mw) 9000 and degree of dispersion (Mw/Mn) 1.90 in GPC. Subsequently, partial desorption of this polymerization object was carried out with hydrochloric-acid water (3.0 time mol) 15% for 6 hours. The degree of desorption-izing was 100%. Subsequently, it washed and dried and dissolved in pyridine 100ml further, and G tert-dicarbonate was used for this solution and it t-Boc--ization-reacted to it. The rate of t-Boc-izing was 20-mol % from the measurement result of NMR.

[0062] The resist was prepared using the acid generator used in this polymer and example 1, the lysis inhibition agent, and the solvent. It exposed by the KrF excimer stepper like the example 1. Although 0.4 micrometers resolved the obtained pattern, the detailed pattern not more than it was unresolvable.

[0063]

[Effect of the Invention] The positive resist obtained by this invention induces a high-energy line, and is excellent in sensitivity, a definition, and plasma etching resistance. And the thermal resistance of a resist pattern is excellent. Moreover, a pattern cannot become overhang-like easily and it excels in the size controllability. With these properties, especially, since absorption on the exposure wavelength of a KrF excimer laser is small, it is detailed and there is the feature which can moreover form a perpendicular pattern easily to a substrate.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

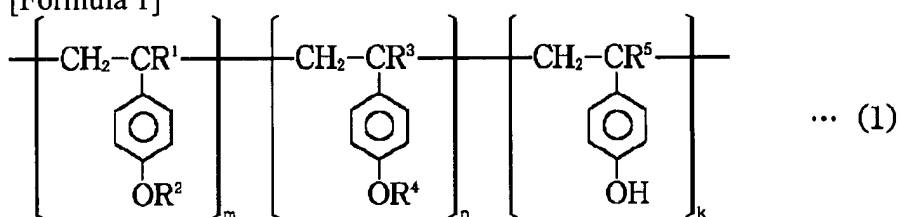
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The following rational formula (1)

[Formula 1]



R1, R3, and R5 -- a hydrogen atom or a methyl group -- R2 -- a tert-butyl -- [however,] R4 shows the acidolysis nature machine chosen from a methoxymethyl machine, a tetrahydropyranyl group, a trialkylsilyl group, an isopropoxy methyl group, a tetrahydrofuranyl machine, and a tert-butoxycarbonyl machine, and is $m+n+k=1$ The base resin (A) expressed and chemistry amplification type resist material which dissolves the lysis inhibition agent (C) containing an onium salt (B) and an acid unstable machine in the organic solvent, and is characterized by the bird clapper.

[Claim 2] Resist material according to claim 1 using the ***** polymer whose molecular weight distributions of the base resin of a rational formula (1) are 1.0-1.4.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-273934

(43)公開日 平成6年(1994)9月30日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|----------|----------------|---------------------|
| G 0 3 F | 7/039 | 5 0 1 | | |
| | 7/004 | 5 0 3 | | |
| | 7/029 | | | |
| | 7/033 | | | |
| | | 7352-4M | H 0 1 L 21/ 30 | 3 0 1 R |
| | | 審査請求 未請求 | 請求項の数 2 | F D (全 10 頁) 最終頁に続く |

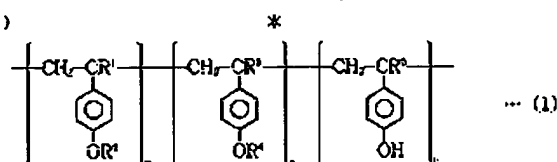
| | | | |
|-------------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平5-115307 | (71)出願人 | 000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大塚二丁目6番1号 |
| (22)出願日 | 平成5年(1993)4月19日 | (72)発明者 | 竹田 野文 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平5-23770 | (72)発明者 | 石原 俊信 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内 |
| (32)優先日 | 平5(1993)1月19日 | (72)発明者 | 丸山 和政 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内 |
| (33)優先権主張国 | 日本 (J P) | (74)代理人 | 弁理士 小島 隆司 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】 レジスト材料

(57)【要約】

【構成】 下記示性式 (1)

*【化1】



(但し、 R^1 , R^2 , R^3 は水素原子又はメチル基を、 R^1 はtert-ブチル基、 R^2 はメトキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、トリアルキルシリル基、イソプロポキシメチル基、テトラヒドロフラン基及びtert-ブトキシカルボニル基から選ばれる酸加水分解性基を示し、 $m+n+k=1$ である。)で表わされるベース樹脂(A)と、オニウム塩(B)と、及び酸不安定基を含む溶解阻止剤(C)とを有機溶剤に溶解してなることを特徴とする化学増幅型レジスト材料。

【効果】 本発明により得られるポジ型レジストは、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れている。しかも、レジストパターンの耐熱性が優れている。また、パターンがオーバーハング状になりにくく、寸法制御性に優れている。これらの特性により、特にKrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいため、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成できる特徴がある。

(2)

特開平6-273934

1

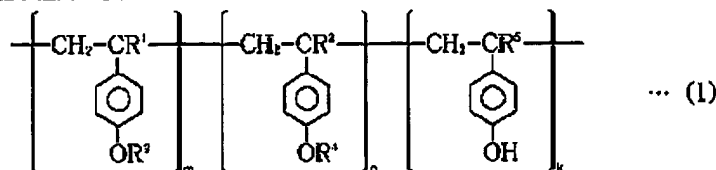
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記示性式(1)

*【化1】

*



(但し、 R^1 , R^2 , R^3 は水素原子又はメチル基を、 R^1 はtert-ブチル基、 R^2 はメトキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、トリアルキルシリル基、イソプロポキシメチル基、テトラヒドロフラン基及びtert-ブトキシカルボニル基から選ばれる酸加水分解性基を示し、 $m+n+k=1$ である。)で表わされるベース樹脂(A)と、オニウム塩(B)と、及び酸不安定基を含む溶解阻止剤(C)とを有機溶剤に溶解してなることを特徴とする化学増幅型レジスト材料。

【請求項2】 示性式(1)のベース樹脂の分子量分布が1.0~1.4である狭分散ポリマーを用いる請求項1記載のレジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特に超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適な化学増幅型レジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、LSI技術の発展につれて、ICチップ中に集積するメモリーのビット数はメガビットのオーダーに突入しており、これに伴い配線パターンの微細化はサブミクロンのルールを要求されている。

【0003】このため、リソグラフィー用光源の波長は微細パターンニングに対してより有利なように紫外領域から遠紫外領域へと短波長側に移りつつある。また、LSI製造工程中のエッチング工程はRFプラズマによるドライエッチングが主流になっている。

【0004】このようなリソグラフィー技術の中において、使用するレジスト材料には、使用する波長に対しての感光性と透過性、耐ドライエッチング性等が要求される。

【0005】これらの条件の下でホトリソグラフィー、特にg線やi線用リソグラフィーに使用されるレジストとしては、使用する光の波長に対する光透過性、耐プラズマエッチング性等の点から例えばノボラック系樹脂等の芳香族系樹脂が好適に使用される。

【0006】しかし、g線やi線よりも短波長にある水銀の輝線、KrFやArFのエキシマレーザー光などの遠紫外光の光源強度は、g線やi線の光源の強度よりもけた違いに微弱であるので、これらの遠紫外光をホトリソグラフィーに利用する場合、g線やi線のレジストと

して使用する従来型のレジスト材に対しては充分な露光感度が得られず、また遠紫外光に対する光透過度が低下するなどの問題点があり、このため新しいタイプのレジスト材が望まれていた。

【0007】そこで、従来タイプのレジスト材に代わるものとして化学増幅タイプのレジストが検討されており、例えば特開昭59-45439号公報では、酸に対して不安定な反復的に存在する枝分かれした基を有する重合体の一つであるp-tert-ブトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレンと、放射光にさらされると酸を生じる光重合開始剤、例えばジアリールヨードニウム塩とを含むレジスト組成物を提案しており、このレジスト材は、遠紫外光にさらすとジアリールヨードニウム塩が分解して酸を生じ、p-tert-ブトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレンのp-tert-ブトキシカルボニル基がこの酸で開裂して極性を持つ基が生じる。

【0008】従って、このようにして露光した領域又は未露光領域を塩基あるいは非極性溶媒で溶解して所望のパターンを得ることができる。

【0009】また、特開昭62-115440号公報では、例えばポリ-4-tert-ブトキシ- α -メチルスチレンをジ(tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートと共にジグリムに溶解した後に遠紫外光にて露光することを提案しており、これは上記特開昭59-45439号公報と同様の反応機構により良好な解像度を得ることができる。

【0010】一方、特開昭62-115440号公報には、ポリ-4-tert-ブトキシスチレンと酸発生剤からなるレジスト材料が提案され、この提案と類似として特開平3-223858号公報には分子内にtert-ブトキシ基を有する樹脂と酸発生剤からなる二成分系レジスト材料の提案、特開平4-211258号公報にはメチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基含有ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤からなる二成分系のレジスト材料が提案されている。

【0011】しかしながら、これらの公知のレジスト材の主成分であるポリマーは、いずれもモノマーを通常のラジカル重合又はカチオン重合することにより得られているが、この場合、特にポリマーの分子量分布についての配慮がなされておらず、得られるポリマーは広くてか

(3)

特開平6-273934

3

4

つ不均一な分子量分布を有するものとなる。更に本発明者らの検討によると、従来提案されている化学増幅型のベースポリマーとしてヒドロキシシチレンの水酸基の一部を *tert*-ブトキシカルボニルオキシ基（以下、*t*-Boc基と称する）で置換した樹脂が提案されているが、この樹脂は熱安定性が非常に悪く、容易に *t*-Boc基が脱離してしまうという問題点があった。

【0012】また、本発明者らの検討によれば、前述したようなヒドロキシシチレンのOH基を保護基で保護した樹脂と酸発生剤からなる二成分系ポジ型レジストでは、現像液に溶解するようにするためには、多くの保護基を分解する必要がある。その際に、膜厚変化や膜内の応力或いは気泡の発生等を引き起こす可能性が高い。

【0013】このように、従来提案されている化学増幅系ポジ型レジストは多くの問題点を含んでおり、いまだ*

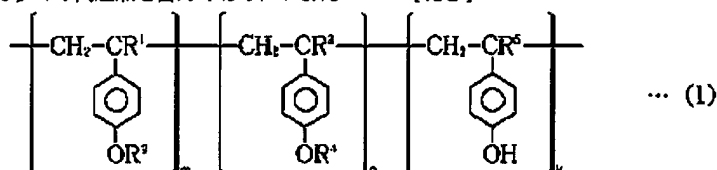
*に実用に供することが難しい現状にある。

【0014】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は、高感度、高解像度、プロセス適応性に優れ、実用性の高い化学増幅型レジスト材料につき鋭意検討を行った結果、下記示性式（1）で示される樹脂をベース樹脂として用い、これにオニウム塩を酸発生剤として配合すると共に、更に酸不安定基を含有する溶解阻止剤を添加した場合、酸が分解すべき溶解阻止剤の量が少量でよい。従来に比べ膜厚変化や気泡発生をより少なくすることができ、精密な微細加工に有利であり、LSI用のレジスト材料として非常に有効であることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0015】

【化2】



（但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子又はメチル基を、 R^1 は *tert*-ブチル基、 R^2 はメトキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、トリアルキルシリル基、イソプロポキシメチル基、テトラヒドロフラニル基及び *tert*-ブトキシカルボニル基から選ばれる酸加水分解性基を示し、 $m+n+k=1$ である。）

【0016】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明のレジスト材料は、上記式（1）のポリマーをベース樹脂（A）とし、更にオニウム塩（B）、酸不安定基を含有する溶解阻止剤（C）の三成分を有機溶媒に溶解してなる化学増幅型のものである。

【0017】ここで、上記式（1）のポリマーは、例え

ば *p*-*tert*-ブトキシシチレン或いは *p*-*tert*-ブトキシ- α -メチルスチレンと、*p*-メトキシメトキシシチレン、*p*-テトラヒドロピラニルオキシシチレン、*p*-トリメチルシロキシシチレンなど1種又は2種以上のモノマーとをブロック共重合或いはランダム共重合して下記示性式（2）のコポリマーを得た後、この式（2）のポリマーを酸で *tert*-ブトキシ基のみ部分的にかつ選択的に切断することによって得ることができる。

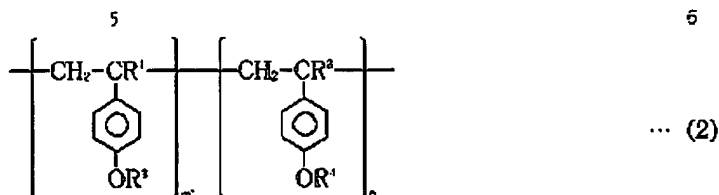
【0018】

【化3】

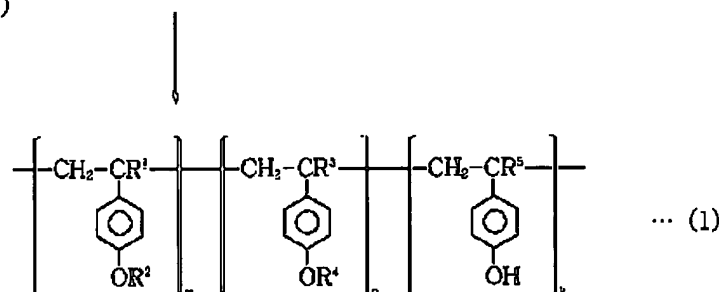
(4)

特開平6-273934

5



(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は上記と同様の意味を示し、 $m + n = 1$ である。)



(但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は上記と同様の意味を示し、 $m + n + k = 1$ である。)

【0019】なお、上記式(2)のコポリマーを得る場合の重合法としては、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合等の方法を採用し得る。

【0020】また、このような重合法で式(2)のコポリマーを得た後、必要に応じ、例えばメタノールを用いてポリマー中の反応混合物を沈澱させて洗浄し、乾燥することにより精製、単離することができる。通常、反応後のコポリマーには未反応物、副反応物等が不純物として含有しており、この不純物を含むレジスト材をレジスト等製造する際のレジストとして用いた場合、この不純物がウェハー製造工程に悪影響を及ぼすことがあるので、精製処理は充分に施すことが好ましい。

【0021】更に、上記示式(1)のポリマーの分子重分布がレジスト特性を大きく左右するので分子重分布を制御する必要があるが、この方法としては、例えば分別により式(2)のコポリマーから低分子重物を除去する等の方法で分子重分布を1.0～1.4の範囲に調整することが好ましい。

【0022】次に、式(2)のコポリマーを調整された酸で R^1 のエーテル結合のみ部分的にかつ選択的に切断し、示式(1)で示されるポリマーを得る場合、このtert-ブトキシ基の切断反応はジオキサン、アセトン、アセトニトリル、ベンゼン等の溶媒又はこれらの混合溶媒に溶解した後、塩酸、臭化水素酸、パラトルエンスルホン酸ピリジニウム塩、トリフルオロ酢酸等の酸を滴下することにより容易に行うことができる。酸の濃度合いは使用する酸によっても異なるが、例えば塩酸の場合はtert-ブトキシ基のモル数に対して0.1～2.0倍の範囲で適宜選択することによって調整可能である。tert-ブトキシ基の残留割合、即ちm値は解

像度、残留率、パターン形状の点から0.05～0.5の範囲、好ましくは0.1～0.3の範囲に調整することが好ましい。

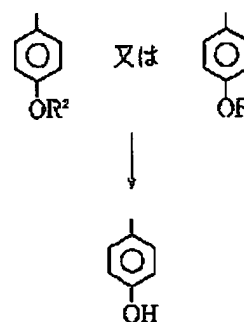
【0023】なおこの場合、nは0.05～0.25、特に0.1～0.2、kは0.5～0.95、特に0.7～0.85であることが好ましい。

【0024】本発明のレジスト材は、上記式(1)のポリマーを主成分とするものであるが、このレジスト材には、光の照射により酸を発生する酸発生剤、酸不安定基を有する溶解阻止剤を有機溶剤に溶解してなる。

【0025】酸発生剤の例としてはオニウム塩カチオン性光開始剤が挙げられるが、この酸発生剤は光照射により強酸を発生させるもので、ウェハーステッパーなどでレジスト膜中のオニウム塩が分解して発生した強酸が本発明の式(1)のポリマーのtert-ブチル基や加水分解性基を開裂してこれを水酸基とすることにより、アルカリ可溶性のポリマーとすることができる。

【0026】

【化4】



(5)

特開平6-273934

7

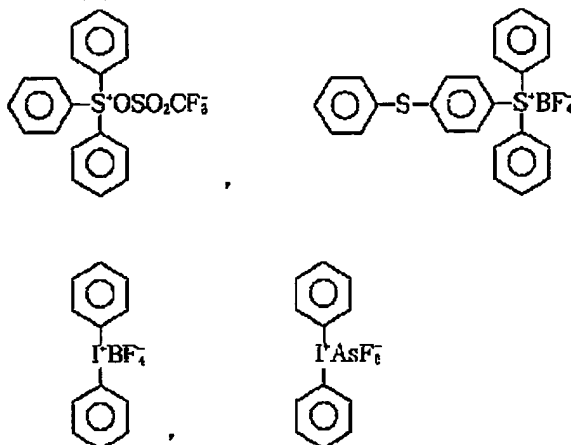
8

【0027】なお、オニウム塩カチオン性光開剤の例として下記のを挙げることができ、更に特開昭59-45439号、同62-115440号、特開平1-300250号公報、米国特許第4537854号等に開示されたオニウム塩カチオン性光開剤も使用すること*

*とができるが、本発明に用いられるオニウム塩はこれらに制限されるものではなく、光照射により酸を発生する物質であればよい。

【0028】

【化5】



【0029】上記のオニウム塩の配合量は、レジスト材全体の0.1～15%（重量%、以下同じ）、特に0.5～5%とすることが好ましい。0.5%未満ではポジ型のレジスト特性を示すが、感度が低い。酸発生剤の含量が増加するとレジスト感度は高感度化する傾向を示し、15%より多くてもポジ型の特性を示すが、含量の増加によるさらなる高感度化が期待できないこと、高価なこと、レジスト内の低分子成分の増加はレジスト膜の機械的強度を低下させること等により含量は15%以下とするのが好適である。

【0030】また、本レジストは酸不安定基を含有する溶解阻止剤を混合してなるものであるが、このような溶解阻止剤としては、例えばビスフェノールAのOH基をtert-ブトキシ基やtert-ブトキシカルボニルオキシ基（t-Boc基）を1つ以上置換した化合物が好ましく使用される。

【0031】上記溶解阻止剤の配合量はレジスト材全体の5～40%がよい。5%未満では溶解阻止効果が小さく、40%より多いとレジストの機械的強度や耐熱性、解像性が低下する場合が生じる。

【0032】レジスト材は通常上記成分（A）～（C）の総量の数倍量の有機溶媒で溶解してレジストとして使用するが、この有機溶媒としては本発明の式（1）のポリマーを主成分とするレジスト成分を十分に溶解することができ、かつレジスト膜が均一に広がるようなものが選択される。具体的には酢酸ブチル、キシレン、アセトン、セロソルブアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコール

ジメチルエーテル、乳酸エチル、乳酸メチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル等が挙げられる。これら有機溶媒はそのまま1種を単独で使用しても、2種以上を組み合わせてもよい。

【0033】上記レジスト材の使用法、光照射方法などは公知のリソグラフィ技術を採用して行なうことができるが、特に本発明のレジスト材は254～193nmの遠紫外光による微細パターンニングに最適である。

【0034】本発明によれば、分子量分布の狭いポリマーを得ると共に、その後tert-ブトキシ基を部分的に脱離して示性式（1）で示されるポリマーを得ることによって、耐熱性の優れた樹脂ができる。このようにして設計された樹脂を主成分とすることにより、紫外光や遠紫外光に対しても充分な露光感度が得られ、かつ光強度が低下することがなく、しかも、ウエハー製造工程中の真空工程における真空度の低下、プロセス雰囲気汚染の誘発、ポリマーの溶解速度の遅延などを生じることがないので、パターンニングの不安定さが解消される。このため、本発明のレジスト材は、超LSI等の製造に用いるレジスト材として好適である。

【0035】

【実施例】以下、実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0036】【合成例1】500mlのフラスコに2.4gの2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、47.8gのp-tert-ブトキシスチレン及びp-メトキシメチルスチレン11.2g、ベンゼン120mlを仕込んだ後、フラスコを窒素置換し、この混合液を90℃で6時間重合した。得られたポリマーをメタノールで

(6)

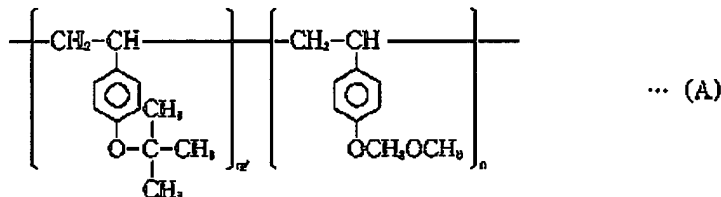
特開平6-273934

9

10

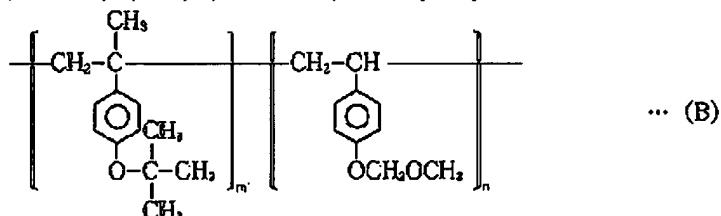
洗浄した後、乾燥した。このポリマーをGPCで分析したところ、重量平均分子量 (M_w) が16500、分子重分布 (M_w/M_n) 1.87で、収率は72%であった。該ポリマーを更にベンゼン/メタノール系の溶媒に溶解し、分別処理を行った。このように分別処理したポリマーを再度乾燥して重量平均分子量14500、分子重分布1.30の下記示式のポリマーAを得た。この*

*ポリマーを $^1\text{H-NMR}$ にて分析したところ、1.5 ppmにtert-ブチル基由来のピーク、4.8 ppmに $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ の由来のピーク、3.1 ppmに $-\text{O}-\text{CH}_2$ の由来の各々のピークが観察された ($m' : n = 0.8 : 0.2$)。
【0037】
【化6】



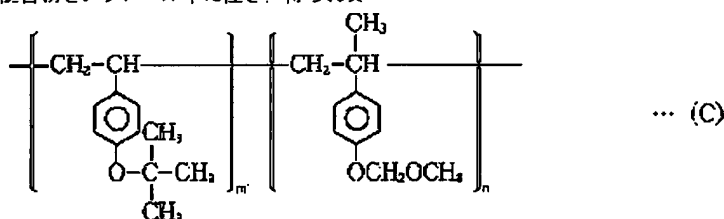
【0038】【合成例2】合成例1と同様な方法により p-tert-ブトキシ- α -メチルスチレンとp-メトキシメトキシスチレンをラジカル重合した後、分別処理して重量分子重17500、分子重分布1.25の下※

※記示式のポリマーBを得た ($m' : n = 0.9 : 0.1$)。
【0039】
【化7】



【0040】【合成例3】p-tert-ブトキシスチレンとp-メトキシメトキシ- α -メチルスチレンモノマーとの水分等の不純物を取り除くために CaH_2 、ベンゾフェノンナトリウム等の精製剤を用いて蒸留を行った。次いで、1リットルのフラスコに溶媒としてテトラヒドロフラン550ml、重合開始剤としてn-ブチリチウム 3.3×10^{-4} モルを仕込んだ後、 -78°C に冷却した。次いで、この溶液に前記の如くの方法で精製した2種類の混合モノマーを添加し、1時間重合したところ、赤色を呈した。次いでメタノールを添加して重合を停止した。反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られ☆

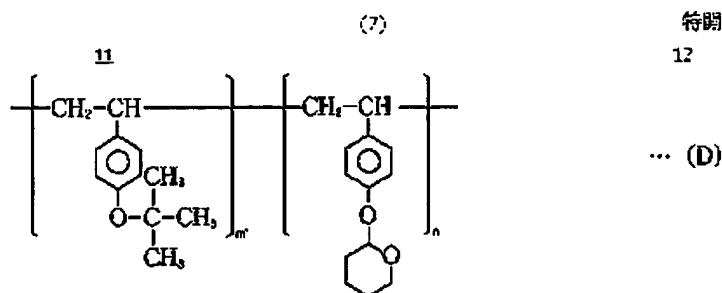
☆た重合体を沈殿させた後、分離し乾燥して48gの白色重合体Cを得た。得られた重合体をGPCで分析したところ、重量平均分子量15000、分子重分布1.03の狭分散の重合体であった。また $^1\text{H-NMR}$ 分析から1.5 ppmにtert-ブチル基由来のピーク、4.8 ppmに $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 由来のピーク、3.1 ppmに $-\text{O}-\text{CH}_2$ の由来の各々のピークが観察された ($m' : n = 0.7 : 0.3$)。
【0041】
【化8】



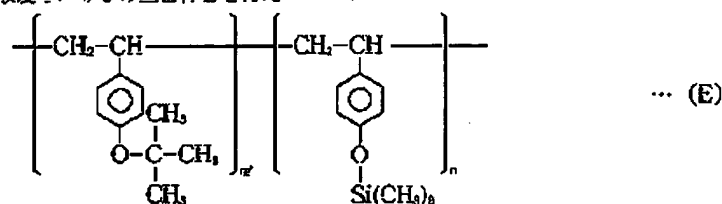
【0042】【合成例4】p-tert-ブトキシスチレンとテトラヒドロピラニルオキシスチレン（等モル混合）を合成例3と同様な方法によりTHFを反応溶媒に用い、 -70°C でリビング重合した後、メタノールで洗浄、沈殿、乾燥して、50gの白色重合体Dを得た。こ

のものはGPC（ポリスチレン換算）で重量平均分子量13500、分子重分布1.05の狭分散の重合体であった ($m' : n = 0.8 : 0.2$)。
【0043】
【化9】

特開平6-273934



【0044】〔合成例5〕p-tert-ブトキシチレンとトリメチルシロキシチレン（等モル混合）を台 10 【0045】
成例1と同様な方法でラジカル重合して、重合平均分子 10 【化10】
重14200、分散度1.06の重合体Eを得た *



【0046】次に、合成例1～5で得られたポリマーA 25×乾燥した後、¹H-NMRにてt-ブチル基とメトキシメ
〜E40gをそれぞれ500mlのフラスコに仕込んだ チル基、テトラヒドロピラニル基及びトリメチルシリル
後、アセトン200mlに溶解した。このフラスコに下 基の残存量を分析した。その結果を表1に示す。
記の表1に示す量の酸を用いて部分脱離反応を行った 【0047】
後、フラスコを冷却した。得られたポリマーを水洗、乾※ 【表1】

| No. | 使用ポリマー | 酸の種類 | 使用量 (対-OR ¹ のmol) | tert-ブチル基の量 (mol%) | メトキシメチル、 テトラヒドロピラニル、 トリメチルシリル (mol) | 樹脂 |
|-----|--------|----------------------|------------------------------------|-----------------------|--|----|
| 1 | A | ドライ塩酸 | 0.4倍 | 0.05 | 0.2 | F |
| 2 | | " | 0.2 | 0.20 | 0.2 | |
| 3 | | " | 0.2 | 0.25 | 0.1 | |
| 4 | B | CF ₃ COOH | 0.1 | 0.07 | 0.1 | G |
| 5 | | " | 0.25 | 0.15 | 0.1 | |
| 6 | C | ドライ塩酸 | 0.3 | 0.10 | 0.3 | H |
| 7 | | " | 0.15 | 0.25 | 0.3 | |
| 8 | D | " | 0.40 | 0.05 | 0.2 | I |
| 9 | | " | 0.30 | 0.10 | 0.2 | |
| 10 | E | " | 0.40 | 0.05 | 0.2 | J |
| 11 | | " | 0.30 | 0.08 | 0.2 | |

なお、得られた樹脂F～Jは下記示性式で表わされる。 【化11】

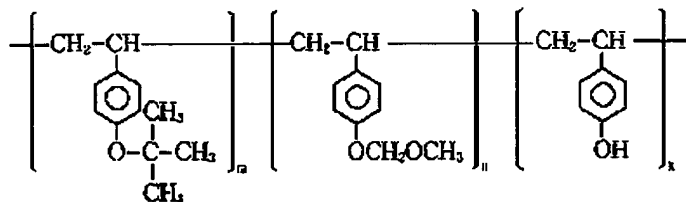
【0048】

(8)

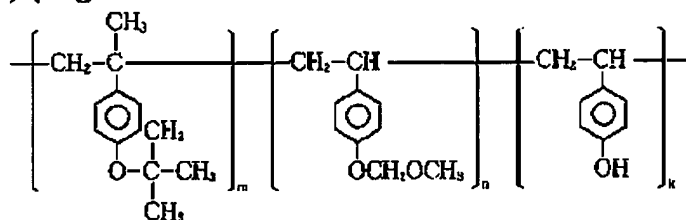
特開平6-273934

13
ポリマーF

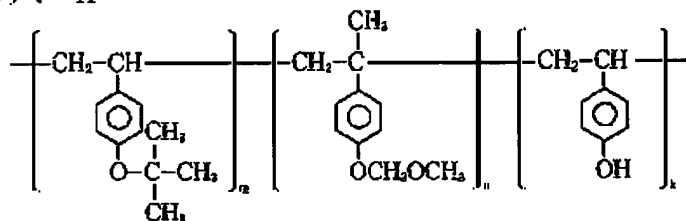
14



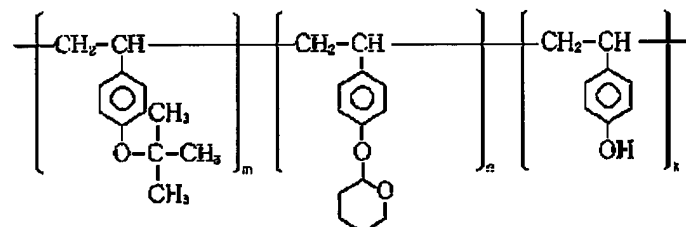
ポリマーG



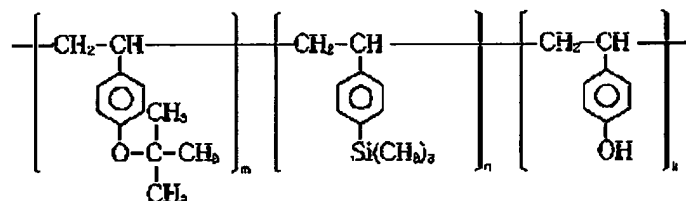
ポリマーH



ポリマーI



ポリマーJ



【0049】なお、p-tert-ブトキシスチレン又はp-tert-ブトキシ- α -メチルスチレンとp-イソプロポキシメトキシスチレン、p-テトラヒドロフラニルオキシスチレン又はp-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンとを上記と同様に反応させることにより、式(1)においてR'がイソプロポキシメチル

基、テトラヒドロフラニル基、tert-ブトキシカルボニル基であるポリマーが得られる。

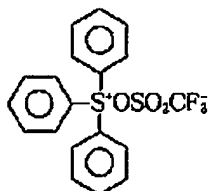
【0050】【実施例1】上記例で得られたポリマーF（ポリ-p-tert-ブトキシスチレン、ポリp-メトキシメトキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの共重合体）9.6g、酸発生剤として下記式(1)を0.50

(9)

特開平6-273934

15

4.8 g、溶解阻止剤として(2, 2-ビス[*p*-(*t*-ブトキシカルボニルオキシ)フェニル]プロパン 1.92 g)をジエチレングリコールジメチルエーテル6.6 gに溶解した後、この溶液を0.2 μmのフィルターで濾過*



16

*してレジスト溶液を調製した。

【0051】

【化12】

... (i)

【0052】このレジスト溶液をシリコン基板上に2000 rpmでスピン塗布し、ホットプレート上に於て100℃で2分間プリベークした。膜厚は0.9 μmであった。加速電圧30 kVの電子線で描画した後、85℃で90秒PEB(ポストエクスポージャベーク)を行った。2.4%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。ポジ型の特性を示し、D₀感度(電子感度)は5 μC/cm²であった。

【0053】また、電子線に加えて遠紫外線であるKrFエキシマレーザー光(波長248 nm)で評価した場合のD₀感度は15 mJ/cm²であった。

【0054】KrFエキシマレーザー露光では0.26 μmのライン&スペースパターンが、また、電子線露光※

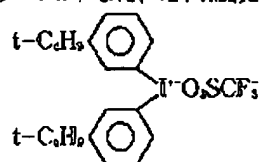
※では0.25 μmのライン&スペースを解像した。

【0055】【実施例2】ポリマーGを用いた以外は実施例1と同様な方法でレジスト溶液を調製し、評価した。その結果、電子線感度は7.4 μC/cm²、KrF感度は26 mJ/cm²であり、実施例1と同程度の解像性を有していることを確認し、KrF露光では垂直な側壁をもつパターンを形成することができた。

【0056】【実施例3】ポリマーH、酸発生剤に下記式(i)で示されるオニウム塩を用いた以外は実施例1と同様にレジストを調製した。PEBを90℃で90秒間行った。

【0057】

【化13】



... (ii)

その結果、ポジ型の特性を示すことを確認し、電子線の感度は6.5 μC/cm²であった。本レジストも実施例1の現像条件に対して膜厚は2%程度と良好で、0.22 μmライン&スペースを解像した。一方、KrFエキシマレーザー露光によっても評価した結果、0.27 μmライン&スペースを解像した。

【0058】【実施例4】ポリマーIを用いた以外は実施例3と同様な酸発生剤及び溶解阻止剤を用いてレジストを調製し、ウェハ上に塗布した後、エキシマステッパーにて露光(40 mJ/cm²)し、PEBは90℃で90秒間行い、2.38%TMAHで現像した。0.26 μmライン&スペースの垂直な側壁をもつパターンを解像した。

【0059】【実施例5】ポリマーJ、酸発生剤に*t*-ブチルヨウドニウムトリフレートを用いた以外は同様にレジストを調製し、評価した。実施例4とはほぼ同様の微細パターンが形成可能であった。

【0060】【実施例6】式(1)において、R^{*}がイソプロポキシメチル基、テトラヒドロフラン基、*t*-

t-ブトキシカルボニル基であるポリマーを用いた場合も同様の解像が得られた。

【0061】【比較例】20 mlのトルエンを溶媒とした20 gの*p*-*tert*-ブトキシスチレンモノマーに0.40 gの2, 2-アゾビスイソブチルニトリルを溶解した溶液を窒素雰囲気下70℃で5時間反応した。生成した重合物をメタノールで洗浄後、乾燥し、ポリ-*tert*-ブトキシスチレン14 gを得た。このものはGPCで重合平均分子量(M_n)9000、分散度(M_w/M_n)1.90であった。次いで、この重合物を15%塩酸水(3.0倍モル)で6時間部分脱離した。脱離化度は100%であった。次いで、洗浄、乾燥し、更にピリジン100 mlに溶解し、この溶液にジ-*tert*-ブチルカーボネートを用いて*t*-Boc化反応した。*t*-Boc化率はNMRの測定結果から20モル%であった。

【0062】この重合体と実施例1で用いた酸発生剤、溶解阻止剤、溶剤を用いてレジストを調製した。実施例1と同様にKrFエキシマステッパーで露光を実施した。得られたパターンは、0.4 μmまでは解像した

(10)

特開平6-273934

17

18

が、それ以下の微細パターンは解像できなかった。

【0063】

【発明の効果】本発明により得られるポジ型レジストは、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れている。しかも、レジストパター

ンの耐熱性が優れている。また、パターンがオーバーハング状になりにくく、寸法制御性に優れている。これらの特性により、特にK_rFエキシマレーザの露光波長での吸収が小さいため、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成できる特徴がある。

【手続補正書】

【提出日】平成6年2月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】次に、式(2)のコポリマーを調整された酸でR²のエーテル結合のみ部分的にかつ選択的に切断し、示性式(1)で示されるポリマーを得る場合、このtert-ブトキシ基の切断反応はジオキサン、アセトン、アセトニトリル、ベンゼン等の溶媒又はこれらの混合溶媒に溶解した後、塩酸、臭化水素酸、パラトルエンスルホン酸ピリジニウム塩、トリフルオロ酢酸等の酸を滴下することにより容易に行うことができる。脱離の度合いは使用する酸によっても異なるが、例えば塩酸の場合はtert-ブトキシ基のモル数に対して0.1~2.0倍の範囲で適宜選択することによって調整可能である。tert-ブトキシ基の残置割合、即ちm値は解像度、残膜率、パターン形状の点から0.05~0.45の範囲、好ましくは0.1~0.25の範囲に調整することが好ましい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

※【補正内容】

【0023】なおこの場合、nは0.05~0.25、特に0.05~0.2、kは0.5~0.9、特に0.7~0.85であることが好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】

【比較例】20mlのトルエンを溶媒とした20gのp-tert-ブトキシスチレンモノマーに0.40gの2,2-アゾビスイソブチルニトリルを溶解した溶液を窒素雰囲気下70℃で5時間反応した。生成した重合物をメタノールで洗浄後、乾燥し、ポリ-tert-ブトキシスチレン14gを得た。このものはGPCで重畳平均分子重(M_w)9000、分散度(M_w/M_n)1.90であった。次いで、この重合物を15%塩酸水(3.0倍モル)で6時間部分脱離した。脱離化度は100%であった。次いで、洗浄、乾燥し、更にピリジン100mlに溶解し、この溶液にジ-tert-ブトキシジカーボネートを用いてt-Boc化反応した。t-Boc化率はNMRの測定結果から20モル%であった。

※

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H01L 21/027

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 伊藤 健一

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内